

© 1987 ISIJ

多段式連続選択酸化プロセスによる 含 Nb 溶鉄の精錬

技術報告

福澤 章*・中川 龍一*・吉松 史朗*
佐藤 彰*・尾崎 太*²・周 榮 章*³
林 宗 彩*³・黄 曄*⁴・姜 鈞 普*⁴

Refining of Hot Metal Containing Nb with Multi-staged Continuous Selective Oxidation Process

Akira FUKUZAWA, Ryuichi NAKAGAWA, Shiro YOSHIMATSU,
Akira SATO, Tsuyoshi OZAKI, Rongzhang ZHOU,
Zongcai LIN, Yie HUANG and Junpu JIANG

Synopsis :

The extraction of Nb from the pig iron containing Nb, which is produced in Baotou, Inner Mongolia, China has been jointly investigated by National Research Institute for Metals, Japan and Beijing University of Iron and Steel Technology, China. By the use of 2 stage tank type continuous selective oxidation furnaces in series, where the most of Si and a part of Mn were removed in the 1st stage and Nb was selectively oxidized in the 2nd stage, the optimum refining conditions to obtain high Nb content slag in the 2nd stage were found out. Through the operations of 11 times the slag holding Nb₂O₅ of as high as 7 to 10% was constantly produced at the recovery rate over 70%. This is due to the adoption of continuous refining process. **Key words :** hot metal treatment ; selective oxidation ; continuous refining process ; Nb extraction ; desiliconization.

1. 緒 言

中国内モンゴル自治区包頭で生産される銑鉄には原料鉄鉱石に起因する 0.05~0.1% の Nb が含まれている。従来から中国ではこの Nb を製鋼工程においてスラグ中に酸化回収する試みがなされてきたが、回分法のため大量に発生する Si, Mn など共存元素の酸化物との分離が難しく、スラグ中の Nb 品位向上は大きな制約を受けていた。

本研究は連続法の採用によりこの課題を解決し、含 Nb 溶鉄からの Nb の効率的回収を目指すもので、日中科学技術協力協定に基づく研究協力の第 1 号として 1981 年、金属材料技術研究所と北京鋼鉄学院の間で共同研究の実施取決めが調印された。協力の内容は金属材料技術研究所で開発・蓄積してきた多段式連続製鋼法に関する理論・技術¹⁾²⁾と、北京鋼鉄学院が培ってきた Nb

の選択酸化に関する基礎的研究³⁾を結合し、高品位の含 Nb スラグの回収および良質の製鋼用銑を後段に供給することをその主体とする。すなわち前者で開発した槽型の純酸素底吹き連続精錬炉を複数段直列に配し、各段でそれぞれ特定の酸化反応を行わせることを特徴とする連続選択酸化プロセス⁴⁾を用い、まず第 1 段で Nb の酸化を極力抑えつつ Si を除去し、第 2 段で Nb の高品位・高収率回収を図り、ついで対象溶鉄の P 濃度が高い (0.4~0.5%) ことから第 3 段で脱 P を行い、これら溶鉄予備処理工程を終えた溶鉄を脱炭工程へ送るのが基本的構成である。

連続選択酸化プロセス実験はまず、単段による第 1 段 (脱 Si 炉)、第 2 段 (脱 Nb 炉) 個々の反応特性の把握と、純酸素底吹き連続精錬炉の操業技術の確立を兼ねた先行実験を 8 回行つた⁵⁾⁶⁾。この際、使用した溶鉄は各段の予想流入成分に調整した。ついで精錬炉を 1 段追加

昭和 61 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 4 月 20 日受付 (Received Apr. 20, 1987)

* 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153)

*² 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals)

*³ 北京鋼鉄学院 工博 (Beijing University of Iron and Steel Technology)

*⁴ 北京鋼鉄学院 (Beijing University of Iron and Steel Technology)

し 2 段炉による Nb の連続選択酸化の実証実験に入つた。本報告は 11 回行つたこの 2 段式連続選択酸化プロセスの操業結果に関するものである。

2. 装置と操業方法

実験に用いた装置は容量 3 t の低周波誘導溶解炉と滞留量 300 kg の 2 基の純酸素底吹き連続精錬炉で構成され、その概略を Fig. 1 に示す。槽型反応器を採用したのは築炉、炉の保守および小規模実験であるため熱損の点で楯型より有利と判断したことによる。また、酸素供給を底吹きとしたのは上吹きにくらべスプラッシュの付着が少なく後処理が容易で、次の操業準備にすぐとりかかれることと、炉内の攪拌を十分に行え反応の安定化が期待されたことによる。

精錬炉の構造は第 1, 2 段ともほぼ同一の寸法で、内径 350 mm、静止溶湯深さ 500 mm、排滓孔高さは静止浴面上 215 mm を基準とした。入湯口は炉の上部側壁に設け、出湯口は第 1 段は炉底から、第 2 段は温度調節用の高周波コイルを装着しているため静止浴面下 200 mm からサイホン式とした。各炉それぞれ 2 本の純酸素底吹き用 2 重管ノズルを有し、外管の冷却剤として灯油を用いた。流入溶銑が直ちに排出されないように、また底吹き気泡がサイホンに流入しないように、入湯口、出湯口およびノズルの 3 者間の配置に留意した。炉稼動面用耐火物としては間欠操業であることを考慮して、第 1 段ではジルコンレンガを、第 2 段では数%の Cr_2O_3 を含むアルミナ質不定形耐火物を用いた。この結果、炉の補修はほとんど不要となり安定した操業を遂行できた。

溶銑流量は設計段階から 50 kg/min としており、タンディッシュのノズル・ヘッドと低周波炉の傾転速度により制御した。各操業間の溶銑流量の変動幅は ± 5 kg/min 内であつた。

酸素流量は第 1 段については低周波炉の炉前分析値を

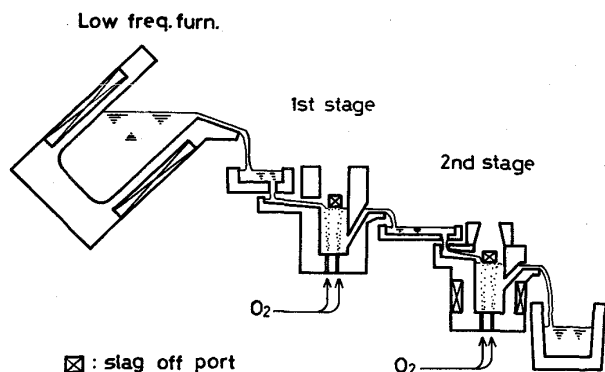


Fig. 1. Schematic view of the continuous selective oxidation process.

もとに、第 2 段についてはオンライン分析系が不備なこともあり過去のデータを参考にして決定した。操業中炉況あるいはスラグの色により送入酸素流量を変更したが、ことに第 1 段のスラグの色は流量を決める上で参考になった。ノズル 1 本当当たりの酸素流量は 100~200 NL/min で 1 本ずつ質量流量計により制御した。底吹きノズルの寿命は、ノズル先端近くにとりつけた熱電対によりノズル温度を監視し、灯油の流量を制御した結果、最長で 5 操業ノズル交換なしの実績を得た。酸素用ノズルには主に内径 3.5 mm の銅管を用いたが、一部 2.7 mm を試用した。

溶解原料には包頭から送付された含 Nb 銑鉄を用い、成分調整には黒鉛粒と Si, Mn, Nb の合金鉄を添加した。第 1 段では少量の石灰を投入して (SiO_2) の安定化を図り、第 2 段では N_2 単体あるいは鉄鉍石粉、黒鉛粉の吹込みによる高品位 Nb スラグの生成を試みた。吹込み用ランスには内径約 9 mm のアルミ拡散被覆管を用い、また粉体の定量供給にはロータリーバルブを用いた。各段の流出溶湯とスラグのサンプリングおよび测温は 5 ないし 10 min 間隔で行つた。

3. 実験結果と考察

2 段式連続選択酸化プロセスによる 11 回の操業における定常時の吹精条件と操業結果を Table 1 に示す。この一連の実験の条件設定の背景は以下のとおりである。JC-9,10 は二つの炉を連結した操業に慣れるための瀬踏みの実験で、第 2 段の酸素流量が後続の操業にくらべ少ないのは浴温が上がりすぎたためである。このため JC-11~13 では、第 2 段の冷却と固体酸素利用の可能性をみるため N_2 による鉄鉍石粉の吹込みを行つた。

その結果、JC-12,13 では Table 1 に示したように 80% を超す Nb 回収率が得られたが、スラグ量も増加したため Nb_2O_5 の濃度は上がらなかった。その上 P_2O_5 が 1~3% に達し、中国における含 Nb スラグの後処理工程からの制約である Nb/P (重量比) が 20 以上であることという条件を下回る結果となり、JC-14 では吹込みを中止した。この操業では JC-9,10 より第 2 段の酸素流量を増やしたため、これまでで最高の Nb 含有率のスラグが得られた。

しかし、依然として第 2 段の T. Fe が高いことから、これを下げるとともにスラグ・溶湯間反応を促進し平衡に近づけることを目的として、JC-16,17 では黒鉛粉の N_2 吹込みを、JC-18,19 では N_2 のみの吹込みを行つた。ランスの浸漬深さを JC-11~13 では炉底近くまでとしたのに対し、この 4 操業では静止浴面下 100~150 mm

Table 1. Blowing conditions and chemical compositions during the steady state in each furnace.

Experimental No. JC-		9			10			11			12			13		
Furnace		M*	1	2	M	1	2	M	1	2	M	1	2	M	1	2
O ₂ rate (NL/min) N ₂ rate (NL/min) Iron ore (g/min) Graphite (g/min)			300	195		310	225		310	300 100 350		290	300 100 350		320	245 200 700
Output temperature (°C)		1365**	1485	1440	1350**	1420	1410	1300**	1420	1365	1310**	1355	1340	1350**	1385	1340
Hot metal (%)	C	4.31	4.02	3.82	4.24	4.04	3.88	4.00	3.85	3.44	3.91	3.66	3.23	3.85	3.56	3.18
	Si	0.47	0.14	0.020	0.47	0.17	0.033	0.43	0.095	0.008	0.43	0.15	0.010	0.41	0.13	0.009
	Mn	1.41	0.96	0.64	1.49	0.93	0.47	1.47	0.71	0.30	1.50	1.08	0.26	1.54	1.10	0.28
	P	0.49	0.49	0.49	0.47	0.49	0.49	0.52	0.53	0.53	0.53	0.55	0.55	0.53	0.53	0.55
	S	0.030	0.025	0.023	0.031	0.025	0.020	0.029	0.023	0.019	0.026	0.021	0.017	0.016	0.013	0.011
	Nb	0.091	0.086	0.060	0.092	0.080	0.035	0.097	0.063	0.010	0.096	0.088	0.008	0.085	0.080	0.006
Slag (%)	T. Fe		3.19	6.40		4.02	6.03		3.87	11.20		3.29	10.78		2.97	16.77
	CaO		4.56			3.45			4.20			4.07			4.27	
	MnO		36.00	42.38		42.09	48.14		39.81	47.34		34.70	50.78		35.74	47.20
	SiO ₂		41.83	27.23		39.37	28.07		34.11	20.74		41.89	18.71		42.62	15.76
	P ₂ O ₅		0.12	0.19		0.14	0.24		0.15	0.89		0.16	2.00		0.11	3.23
	Nb ₂ O ₅		0.57	5.16		1.08	3.62		1.90	5.96		0.56	5.41		0.28	4.02
	ZrO ₂		4.90			3.04			5.01			4.69			4.39	
	Al ₂ O ₃		5.54	11.58		2.24	7.02		2.77	6.60		3.82	5.25		2.80	4.85
	(MnO)/(SiO ₂)		0.73	1.32		0.90	1.45		0.99	1.94		0.70	2.30		0.71	2.54
Recovery of Nb (%)				29			49			55			83			87

14			15			16			17			18			19		
M	1	2	M	1	2	M	1	2	M	1	2	M	1	2	M	1	2
	250	305		320	300		340	300 200 60		275	295 200 60		270	300 200		395	315 200
1295**	1340	1395	1315**	1360	1460	1315**	1365	1430	1325**	1365	1380	1325**	1360	1375	1325**	1415	1370
3.80	3.53	3.14	3.67	3.52	3.17	3.68	3.45	3.15	3.72	3.48	3.13	3.85	3.69	3.10	3.64	3.36	2.94
0.32	0.12	0.012	0.57	0.24	0.035	0.38	0.11	0.009	0.40	0.11	0.010	0.36	0.081	0.007	0.44	0.088	0.008
1.05	0.77	0.30	1.09	0.70	0.28	1.09	0.68	0.34	1.17	0.71	0.29	1.02	0.53	0.20	1.29	0.56	0.24
0.59	0.58	0.59	0.55	0.57	0.58	0.60	0.60	0.61	0.58	0.58	0.59	0.60	0.61	0.63	0.58	0.60	0.62
0.016	0.015	0.013	0.016	0.014	0.013	0.016	0.014	0.013	0.017	0.015	0.014	0.017	0.014	0.014	0.019	0.015	0.014
0.11	0.099	0.021	0.067	0.056	0.037	0.066	0.063	0.027	0.066	0.061	0.012	0.11	0.096	0.017	0.10	0.072	0.012
	4.19	11.89		2.39	8.41		3.50	5.07		3.78	8.54		3.44	8.23		3.56	10.03
	8.59			6.13			4.92			4.73			7.18			2.93	
	28.48	43.02		29.82	36.93		33.08	45.50		33.21	46.44		37.11	42.68		38.70	44.27
	40.79	20.65		48.57	34.02		45.71	26.15		42.25	24.08		39.10	21.87		36.65	21.78
	0.25	0.49		0.10	0.13		0.14	0.07		0.15	0.22		0.16	0.21		0.02	0.35
	0.81	7.62		0.92	1.92		0.41	4.17		0.44	5.86		1.47	10.36		1.90	8.04
	5.84			5.57			5.14			6.89			4.98			7.03	
	3.57	7.29		1.94	12.30		2.10	15.04		1.94	9.70		1.39	10.58		2.67	9.28
	0.59	1.76		0.52	0.92		0.61	1.47		0.66	1.62		0.80	1.65		0.90	1.72
		71			28			54			74			72			60

* M: Melter 3 t low frequency induction furnace

** : Input temperature of the 1st stage for M

とスラグ・溶湯界面近傍の攪拌強化による反応促進を期待した。この結果 T. Fe を 10% 以下に抑えたとともに、JC-18,19 にみられるように高 Nb 含有スラグを得ることが可能となった。回収率が JC-12,13 にくらべ低いのは後述のように第 1 段での脱 Si の進みすぎによるものといえる。

なお JC-15 は高 Si 濃度の操業を試みたものであるが、スラグ中の P₂O₅ は下がったが Nb₂O₅ も低く、JC-10 と同等の Si 濃度にもかかわらずスラグ中の T. Fe は高いという結果になった。

3.1 溶湯成分の挙動

純酸素底吹き炉は脱 C 反応が進みやすいといわれているが、本プロセスの脱 C 量は第 1 段で 0.15~0.3%，第

2 段で 0.3~0.6% であった。この値は 100 t 溶鉄鍋による酸素吹込みによる溶鉄脱 Si 時の脱 C 量と同等である⁷⁾。浴中 P が高いこともあり、第 2 段からの流出溶湯は十分な流動性を有しており出口の閉塞はなかった。

浴中 Si は優先的に酸化されるため第 1 段の脱 Si 量は酸素流量に追従しており、酸素流量 300 NL/min で約 0.3% の減少がみられその変動幅も小さい。これに対し C と Mn の酸化は一方の酸化が進むと他方は停滞する傾向が認められた。このため常に 90% 以上の酸素利用率が得られた。

P は表を見る限りでは各段の処理を経ても変わらぬか、増えているように見えるが、これは他の元素が酸化除去されたため、本研究でとりあげた実験条件では P の

酸化量は少ないために、相対的に濃度が上昇したものである。しかし、浴中の P の絶対量が多いためにスラグ-メタル間の P 分配比が小さくても先に述べたようにスラグ中の P_2O_5 濃度が増加することとなり、本研究の後半は Si との分離より第 2 段で P をいかに溶湯中に留めつつ Nb を効率的に酸化回収するかが主要課題になった。

3.2 操業例

操業経過の一例として JC-18 の第 1, 2 段の結果を Fig. 2, 3 に示す。両図の関係は、本プロセスが連続法であるため、例えば Fig. 2 で 10 min の成分値の溶湯が

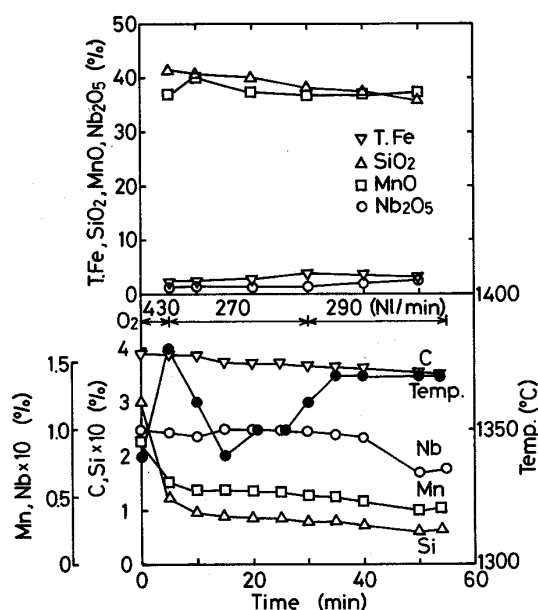


Fig. 2. Operational result of JC-18: 1st stage.

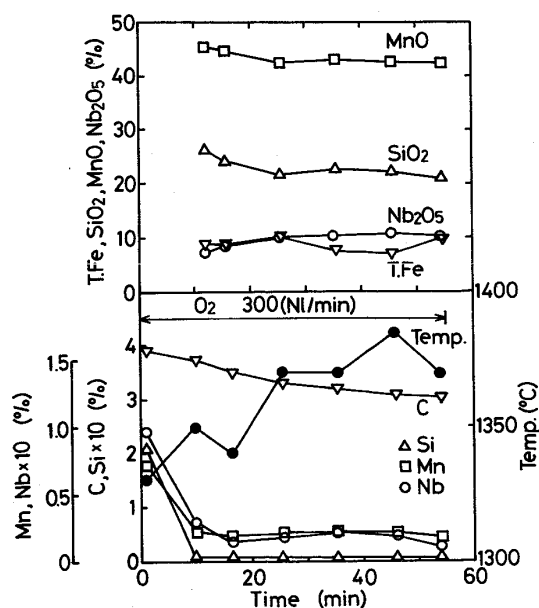


Fig. 3. Operational result of JC-18: 2nd stage.

第 1 段から第 2 段に直ちに流入し、平均滞留時間約 6 min で酸化処理されて第 2 段から流出した時の成分が Fig. 3 となつている。Fig. 2 から明らかなように第 1 段では Si と Mn の酸化は進行しているが Nb はほとんど消費されずに溶湯中に残留していることがわかる。ただし、40 min 以後の Nb 濃度の低下は反応の応答性を調べるため 30 min に酸素流量を 20 NL/min ステップ増した結果である。この場合 7 % の酸素流量の増加で、流出 Nb 濃度が 23 % 低下したことになる。この例からも連続精錬プロセスにおいては流量制御の再現性が、回分法の場合にくらべ非常に重要であるといえる。

Fig. 2, 3 にみられるように、浴中の Si, Mn, Nb は操業開始後 10~15 min でほぼ一定濃度に達している。C が下がり続けている理由は低周波炉が大気に関放されているために、大気による若干の脱 C (約 0.3 % C/h) が進行していることによる。この実験では Fig. 3 に示すように 30 min 間にわたり $Nb_2O_5 > 10\%$ のスラグを回収できた。

全操業を通してスラグの流動性は第 1, 2 段とも良好であつた。第 1 段は酸性スラグのため発泡したが、冷却後は容易に割れ排滓に支障はなかつた。スラグの色としては薄茶色から茶色の時、第 1 段の機能である Nb の酸化を押えた脱 Si 反応が順調に進行した。第 2 段のスラグは流動性に富み、排滓は容易であつた。スラグの色は透明感のある赤味を帯びた黒色で、Nb 含有率が増えるに従い黒味が増した。

3.3 Si, Mn, Nb の除去率に対する溶湯温度の影響

溶湯温度と Si, Mn, Nb の各段における除去率 ((流入濃度 - 流出濃度) / 流入濃度 $\times 100\%$) の関係を Fig. 4 (第 1 段), Fig. 5 (第 2 段) に示す。Fig. 4 は、連続処理中の分析結果で第 1 段では温度の影響はほとんど認められず、1400°C 付近で除去率の高いプロットがあるという程度であり、Si, Mn, Nb の酸化が併行して起こつ

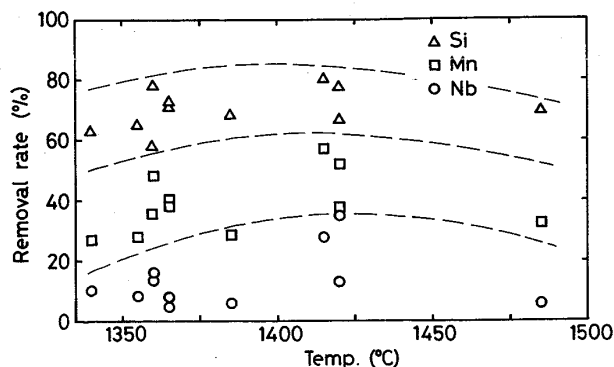


Fig. 4. Effect of bath temperature on removal rates of Si, Mn and Nb in the 1st stage.

ているものと考えられる。これに対し第2段では Fig. 5 に示されるように各元素とも浴温の降下に伴い除去率が上昇し、特に Nb の除去率の向上が著しい。この図から第2段の溶湯温度は 1380~1400°C 以下が望ましいと言える。

3.4 Si, Mn, Nb の除去率におよぼす Si_{out} の影響

各段からの流出溶湯中の Si 濃度 (Si_{out}) と Si, Mn, Nb の除去率の関係を Fig. 6 (第1段), Fig. 7 (第2段) に示す。Fig. 6 から、第1段では Mn が Nb より優先的に酸化され、また Si_{out} が 0.1~0.15% の範囲で Nb の除去率が 10% 以下に収まっていることがわかる。図中黒ぬりの印は JC-18 で酸素流量増加後の結果から求めたものである。Mn と Nb の酸化物の標準生成自由エネルギーはほぼ同じであるにもかかわらず Fig. 6 にみられるように両者の除去率に差が生じたのは、MnO が塩基性であるのに対し Nb_2O_5 は第1段のスラグの主成分である SiO_2 と同じ酸性酸化物であるためと考えられる。この傾向は Fig. 2 で Si と Mn の酸化が併進して起こっていることからもうかがえる。

Fig. 6 で Si_{out} 0.1% 以下における Nb 除去率の急上昇がみられるが、Nb の酸化を防ぎつつ他元素の除去を図るという第1段の所期の機能を遂行するには、この

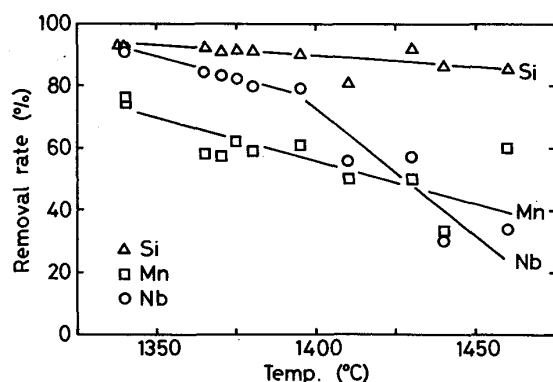


Fig. 5. Effect of bath temperature on removal rates of Si, Mn and Nb in the 2nd stage.

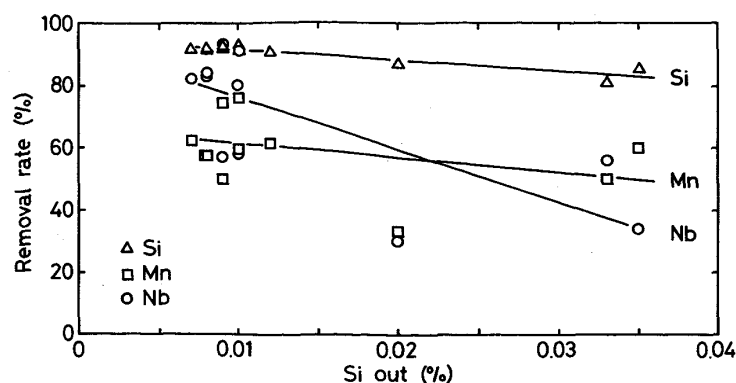


Fig. 7. Relationship between Si_{out} and removal rates of Si, Mn and Nb in the 2nd stage.

Si 濃度付近の分析精度と酸素流量制御の信頼性が重要といえる。

第2段では、 Si_{out} を 0.015% 以下に下げることにより Nb の酸化が Mn に優先することが Fig. 7 からいえる。第1段で脱 Si され Mn に富んだ溶湯が第2段に流入するため、第2段のスラグとして Nb の回収に有利な MnO を主体とする塩基性スラグが存在したことが、ここで 80~90% という高 Nb 除去率が得られた原因と考えられる。

以上のことから本連続選択酸化プロセスは、第1段で Si の酸化に併進して Mn も 30~40% 除去し、第2段では残余の Mn で塩基性 MnO スラグを作り Nb の回収を図るという原料溶鉄成分の特性を生かしたプロセスといえる。仮りに第2段に石灰を投入した場合、 Nb_2O_5 濃度の低下、P の混入あるいは後工程での分離などの問題が生ずることが予想される。

3.5 第2段における Nb と P の分離

先述のように含 Nb スラグの具備すべき条件として、Nb/P が 20 以上であることから、以下に第2段における浴温、T. Fe および $(MnO)/(SiO_2)$ が Nb と P の酸

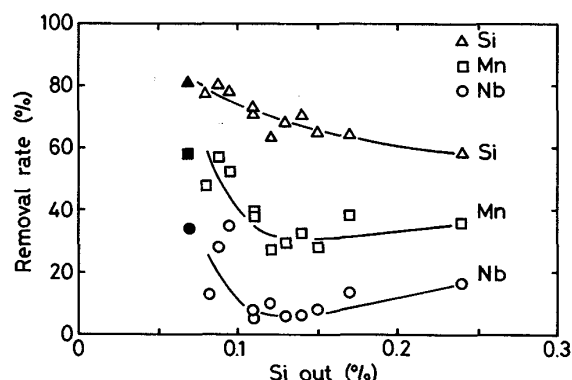


Fig. 6. Relationship between Si_{out} and removal rates of Si, Mn and Nb in the 1st stage: solid marks are the data from the latter half of JC-18 (Fig. 2).

化にどのように影響したかを検討する。

3・5・1 浴温の影響

Nb と P の分配比および $(\text{Nb}_2\text{O}_5)/(\text{P}_2\text{O}_5)$ に対する浴

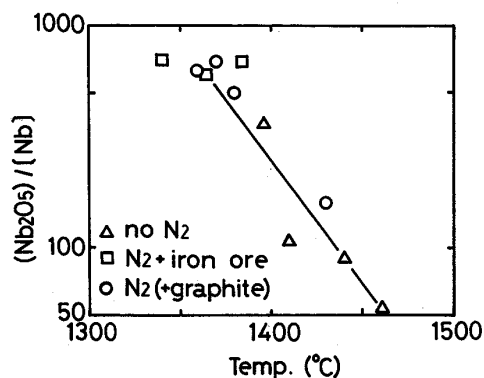


Fig. 8. Effect of bath temperature on $(\text{Nb}_2\text{O}_5)/[\text{Nb}]$ in the 2nd stage.

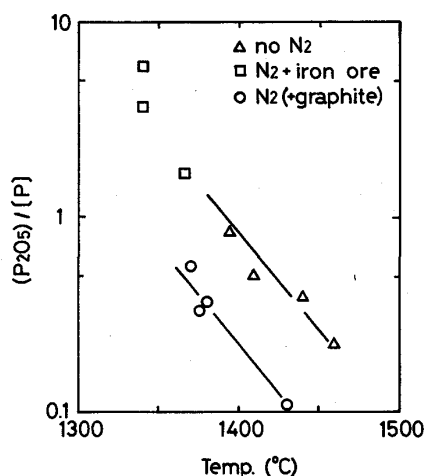


Fig. 9. Effect of bath temperature on $(\text{P}_2\text{O}_5)/[\text{P}]$ in the 2nd stage.

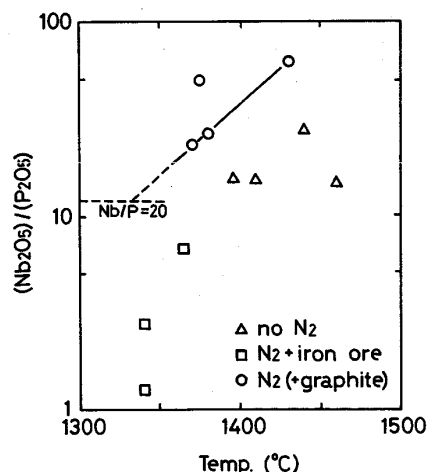


Fig. 10. Effect of bath temperature on $(\text{Nb}_2\text{O}_5)/(\text{P}_2\text{O}_5)$ in the 2nd stage.

温の影響を Fig. 8~10 に示す。図中△印は N_2 吹込みなし (JC-9,10,14,15), □印は N_2 + 鉄鉱石吹込み (JC-11~13), ○印は N_2 (+黒鉛) 吹込み (JC-16~19) を表す。

Fig. 8 から Nb の分配比は N_2 吹込みの有無にかかわらずほぼ 1 本の線上にあるのに対し, Fig. 9 にみられるように P の分配比は N_2 (+黒鉛) 吹込みにより P の酸化が抑えられることがわかる。同図で N_2 + 鉄鉱石の結果が吹込みなしの線上にあるのは, 鉄鉱石によるスラグの酸化ポテンシャルの上昇が原因と考えられる。

Fig. 9 にみられる攪拌の影響は, 攪拌によりスラグ・溶湯間の温度差が減少, すなわちスラグ温度が上がって溶湯温度に近づいたと仮定すれば, 系の温度上昇に伴い脱 P 反応が進みにくくなることを考え合わせるにより理解しうる現象といえる。そして図中の線間幅から攪拌により約 50°C スラグ温度が上昇したことになる。

これを Fig. 8 にあてはめると, その温度勾配は Fig. 9 とほぼ同じことから Nb の分配比についても N_2 (+黒鉛) の線が描かれることになる。しかし N_2 (+黒鉛) 吹込みによる Nb 分配比の低下は起こらなかった。その原因はスラグの温度上昇に伴う Nb 分配比の低下と後出の Fig. 11 で明らかなように攪拌によつて向上する約 4 倍の Nb 分配比の向上が釣り合ったことによるものと考えられる。

Nb/P > 20 を満たす温度条件は Fig. 10 から判断すると 1330°C 以上になり, Fig. 5 の Nb の除去率と温度の関係から得られた 1380°C 以下という結果から, Nb の回収に適した溶湯温度範囲として $1330\sim1380^\circ\text{C}$ が望ましいといえる。

3・5・2 T. Fe の影響

T. Fe と Nb, P の分配比および $(\text{Nb}_2\text{O}_5)/(\text{P}_2\text{O}_5)$ の関係を Fig. 11~13 に示す。上述のように N_2 (+黒鉛) 吹込みは Nb の酸化に効果があつたが (Fig. 11), 個々の操業結果をみても攪拌により T. Fe が大幅に減少し

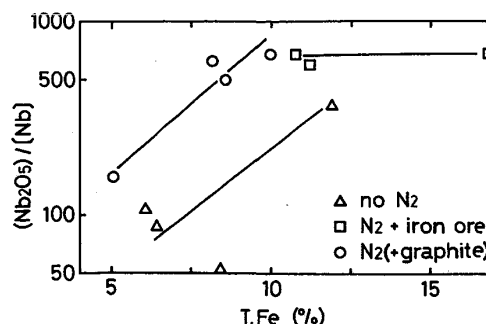


Fig. 11. Relationship between T. Fe and $(\text{Nb}_2\text{O}_5)/[\text{Nb}]$ in the 2nd stage.

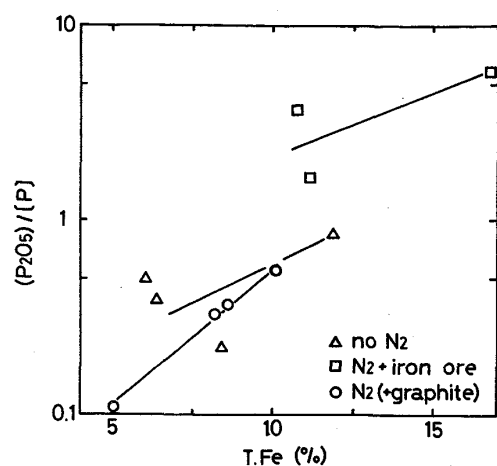


Fig. 12. Relationship between T.Fe and $(P_2O_5)/[P]$ in the 2nd stage.

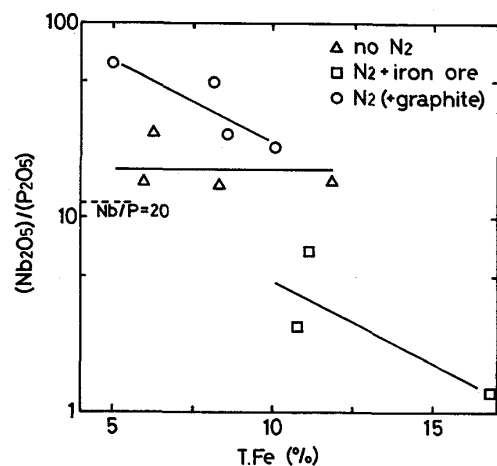


Fig. 13. Relationship between T.Fe and $(Nb_2O_5)/(P_2O_5)$ in the 2nd stage.

たとえ認められず、この効果は図中 N_2 吹込みなしの斜線が攪拌により上へ移行したと見なすのが妥当と思われる。すなわち攪拌により Nb の酸化反応がより平衡に近づけられたと考えられる。Fig. 11 から T.Fe > 10% で Nb の分配比は上限 (600~700) に達しており、これ以上の溶湯の酸化は不要といえる。

一方 P に関しては Fig. 12 にみられるように T.Fe の増加に伴い P の酸化も進むが、 N_2 吹込みなしと N_2 (+黒鉛) の P 分配比はほぼ同じ範囲にある。このため Fig. 9 から判断して温度の効果が顕著に現れたものといえる。また、 N_2 +鉄鉱石の $(P_2O_5)/[P]$ が高い原因として、Fig. 9 にみられるように浴温の低いこともあげられるが、先述のようにランスを炉底近くまで浸漬した結果、鉄鉱石粉によるトランジトリー (Transitory) 反応が進んだとも考えられる。

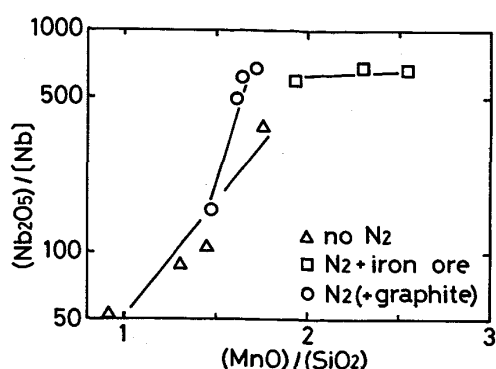


Fig. 14. Relationship between $(MnO)/(SiO_2)$ and $(Nb_2O_5)/[Nb]$ in the 2nd stage.

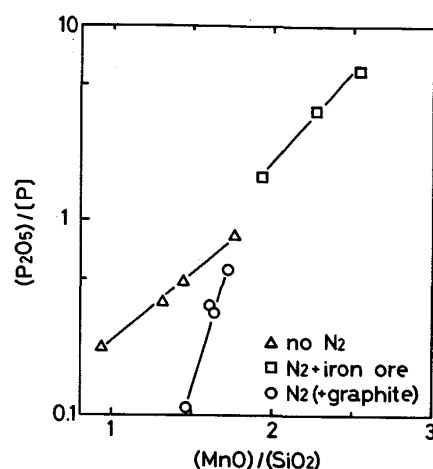


Fig. 15. Relationship between $(MnO)/(SiO_2)$ and $(P_2O_5)/[P]$ in the 2nd stage.

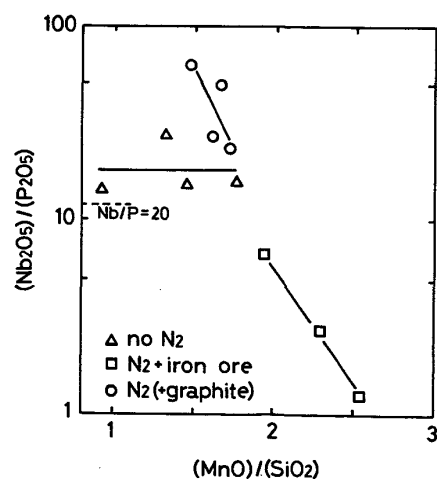


Fig. 16. Relationship between $(MnO)/(SiO_2)$ and $(Nb_2O_5)/(P_2O_5)$ in the 2nd stage.

Fig. 13 から $Nb/P > 20$ を満足する T.Fe の範囲は約 10% 以下であることから、大量の鉄鉱石等の固体酸素の吹込みは有効な手段とはなりにくいことがわかる。

3.5.3 (MnO)/(SiO₂) の影響

Nb と P の分配比および (Nb₂O₅)/(P₂O₅) に対する (MnO)/(SiO₂) の影響を Fig. 14~16 に示す. Fig. 14 から攪拌の効果は塩基度に関しても認められること, および (MnO)/(SiO₂) が 1.8~2 で Nb 分配比が上限に達することがわかる.

Fig. 11~13 と Fig. 14~16 を対比した時のそれぞれの類似性は塩基度も酸化能力の一つの指標であることの現れといえる. また MnO は CaO ほど安定な塩基ではないため, T. Fe と同様の酸素需給者としての役割も有しているといえる.

Fig. 15 で各吹込み条件ごとにそれぞれの線上にのる結果が得られたのは第 2 段の反応が (MnO)/(SiO₂) に深く係わっている結果とみなせる. (MnO)/(SiO₂) が 2 以下で, N₂ 吹込みなしにくらべ N₂ (+黒鉛) が急激に下がっているのは, この範囲では P は本来酸化されにくいことを意味し, 吹込みなしで P 分配比が高いのは底吹き羽口近傍で生成した P₂O₅ がかなりの部分そのままスラグへ移行したためと考えられる. 逆に (MnO)/(SiO₂) が 2 以上で P 分配比が増加するのは, 2 MnO·SiO₂ という複合酸化物の存在を考えると過剰 MnO が P の酸化に働き出すという見方もできる.

以上のことから P の酸化を抑えるには (MnO)/(SiO₂) が 2 以下で攪拌することが望ましいことがわかる. また, Fig. 16 から Nb/P を 20 以上とするにはより厳しく (MnO)/(SiO₂) を 1.8 以下にする必要があるといえる.

第 2 段における Nb と P の反応の決定的違いは, 攪拌により Nb については未酸化 Nb の酸化がすすむのに対し, P については過酸化分が還元される点にある. この結果 Nb/P > 20 の制限を十分超えた操業を安定して行えるようになった. なお, N₂ 吹込みによるスラグ・溶湯界面の攪拌の必要性は, プロセスがスケールアップされるに従い, 炉容に比例してガス流量が増加するのに対し, スラグ・溶湯界面積は 2/3 乗でしか増加しないため相対的に軽減できることが期待される.

4. 結 言

本研究は 1983 年 2 月から 1984 年 2 月の 1 年間に行われたものである. ここで取り扱われたスラグ系に関する熱力学データがほとんどない中で, 連続法であること

から各元素についてその反応の方向は時間的変動因子がなく一定であること, 底吹き法を採用しその上 N₂ 吹込みを行うことにより反応をかなり平衡に近づけられたと考えられることおよび MnO の挙動を CaO あるいは T. Fe と対比して判断することにより, 含 Nb 溶銑からの Nb の回収に関する連続選択酸化プロセスの確立に至ったものである.

すなわち, Si 0.3~0.5%, Mn 1~1.5%, P 0.5~0.6%, Nb 0.07~0.1% を含む銑鉄を対象とし, 第 1 段で Si を 0.1~0.15% まで除去し, 第 2 段で浴温 1330~1380°C, Si < 0.015%, T. Fe < 10%, (MnO)/(SiO₂) < 1.8~2 の条件を満たすことにより, Nb₂O₅ 7~10% のスラグを Nb 回収率 70% 以上で製造することが可能となった. この Nb₂O₅ 濃度は現在の Nb の主原料鉬石の約 3 倍であり, 本プロセスにより Nb は原料銑から約 70 倍に富化されたことになる.

今日, 溶銑予備処理法の連続化が進められる情勢下にあるが⁸⁾, 単に Si, P, S を除去するだけの場としてではなく, 資源の多様化に備えて有用元素の積極的回収の場として発展することが期待されるが, 本研究がその一助となれば幸いである. 最後に本研究を遂行するにあたり御協力をいただいた金属材料技術研究所材料物性研究部化学分析室の方々に謝意を表します.

文 献

- 1) 中川龍一, 吉松史朗, 上田卓弥, 三井達郎, 福沢 章, 佐藤 彰, 尾崎 太: 鉄と鋼, **59** (1973), p. 414
- 2) 福沢 章, 中川龍一, 吉松史朗, 上田卓弥: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 1333
- 3) Z. LIN and R. ZHOU: Sino-Japanese Symposium on Iron and Steel, Beijing (1981), p. 203 [The Chinese Society of Metals]
- 4) 渡辺敏昭, 本多均一, 三井達郎, 古牧政雄, 福沢安光, 松本文明, 笠原 章, 尾形 智: 研究報告集 5 (1984), p. 170 [金属材料技術研究所]
- 5) A. FUKUZAWA, R. NAKAGAWA, S. YOSHIMATSU, Z. LIN and R. ZHOU: The Second Japan-China Symposium on Science and Technology of Iron and Steel, Tokyo (1983), p. 264 [ISIJ]
- 6) A. FUKUZAWA, R. NAKAGAWA, S. YOSHIMATSU, Z. LIN and R. ZHOU: Process Technology Proceedings (Fifth International Iron and Steel Congress), Washington D. C., **6** (1986), p. 1103 [Iron and Steel Society]
- 7) 河上雄二, 前出弘文, 神坂栄治, 佐藤信吾, 井上 隆, 名木 稔: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1730
- 8) 山田健三, 岩崎克博, 伊藤春男, 中谷源治, 大槻 満: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 1615